

PVDF/PVB 共混物的非等温结晶动力学

杨耀钧,李 梁,王 梓,张 军,任伊锦*

(湖北汽车工业学院材料科学与工程学院,十堰 442002)

摘要:采用差示扫描量热法测试了在不同降温速率下的聚偏氟乙烯(PVDF),以及不同配比的聚偏氟乙烯(PVDF)/聚乙烯醇缩丁醛(PVB)共混物的 DSC 曲线,采用 Jeziorny 法和莫志深法分析了各组样品的非等温结晶动力学。结果表明:在同一降温速率下,PVB 含量的增加使得结晶温度范围先减小后增加,峰值温度先升高后降低,结晶度先增大后减小,说明 PVB 的加入对共混物的结晶起到先促进后抑制的作用;而且随着 PVB 含量的增加,共混物的 n 值增大,说明其晶体生长方式从接近二维片晶生长向三维球晶生长转变,PVB 的加入促进共混物生成多维复杂晶体。

关键词:聚偏氟乙烯;聚乙烯醇缩丁醛;非等温结晶动力学;Jeziorny 法;莫志深法

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种结晶型聚合物,其结晶度约为 65%~78%之间,具有良好的耐腐蚀性和耐热性,强度高,电性能优越,在航空航天、石油化工、电子等多个领域都有着广泛的应用。但是,由于其结晶度较高,对力学、光学等性能都有着一定的影响,使得 PVDF 的应用存在很大局限性,特别是用作锂电池隔膜材料,PVDF 较高的结晶度直接导致隔膜较小的孔隙率和离子电导率,进而影响锂电池的电性能。聚乙烯醇缩丁醛(PVB),是一种无定型聚合物,且具有良好的透明性、绝缘性和成膜性,将 PVB 和 PVDF 进行共混,可以降低 PVDF 的结晶度,由此得到的共混物又兼具两者的优点,故可提高锂电池隔膜的性能。

任何材料的性能都取决于其微观结构,对于结晶聚合物,其晶体结构和结晶行为决定了性能的优劣,而非等温结晶动力学是体现结晶行为的有效途径和方法^[1~8],因此通过研究 PVDF/PVB 共混物的非等温结晶动力学,可以了解 PVB 对 PVDF 结晶性能的影响,以及共混物的结晶行为。

本工作采用差示扫描量热仪法(DSC)对 PVDF/PVB 共混物进行非等温结晶动力学研究,比较 PVB 含量对共混物结晶度、结晶速率、晶体生长方式的影响,以及在不同温度下共混物结晶速率和结晶度的变化,并从微观分子结构解释共混物的结晶机理,从而得出 PVB 的加入对 PVDF 的结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚偏氟乙烯(PVDF),白色粉体,挤出级,结晶度约为 65%~78%,美国苏威;

聚乙烯醇缩丁醛(PVB),分子量为 30~45K,广州市鼎盛贸易有限公司;

丙酮(CH_3COCH_3),有机溶剂,洛阳吴华化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

将聚偏氟乙烯(PVDF)和聚乙烯醇缩丁醛(PVB)在 80℃ 条件下真空干燥 12h。然后取适量的 PVDF 和 PVB 粉末,分别溶于丙酮,将溶液按一定比例混合,并磁力搅拌,搅拌过程中温度设定为 40℃,密封。待溶液混合后,干燥。最终得到 PVDF 以及比例分别为:9:1;8:2;7:3 的 PVDF/PVB 共混物样品。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.007

收稿:2019-01-03;修回:2019-05-20;

基金项目:湖北省自然科学基金(2015CFC786);

作者简介:杨耀钧(1993-),男,硕士研究生,从事高分子材料性能研究工作;

* 通讯联系人:任伊锦(1978-),女,副教授,从事高分子材料结晶性能研究工作。E-mail:renyijin@126.com.

1.3 仪器与方法

通过差示扫描量热仪对样品进行非等温结晶测试。仪器为 Q-200,美国 TA 公司生产。样品质量均在 5~10mg 之间。在 N₂ 气氛下,从室温升至 200℃,恒温 5min。然后分别以 5、10、15 和 20℃/min 的降温速率对样品进行降温,温度由 200℃降温至 50℃。记录各组的 DSC 曲线,用以分析样品的非等温结晶行为。

2 结果和讨论

2.1 非等温结晶行为

图 1 是 PVDF 和不同比例的 PVDF/PVB 共混物在不同降温速率(5、10、15、20℃/min)下的 DSC 曲线。

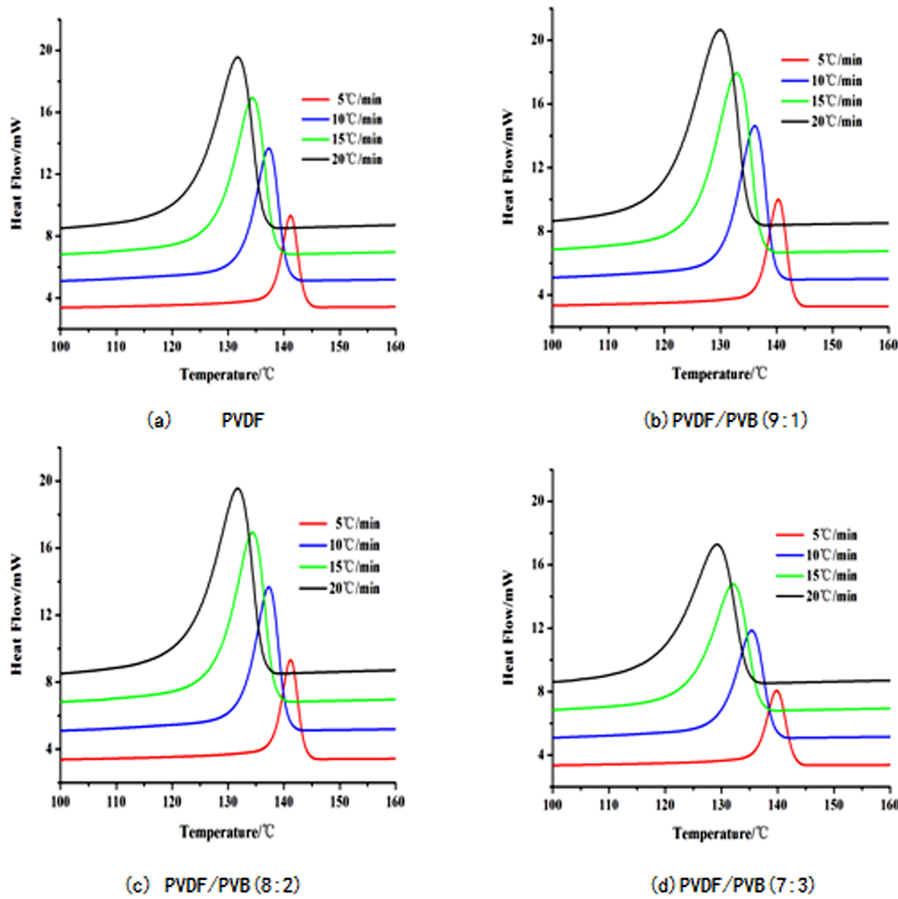


图 1 PVDF 和不同比例 PVDF/PVB 共混物在不同降温速率下的 DSC 降温曲线
Figure 1 DSC cooling curve of PVDF and PVDF/PVB blends at different cooling rates

为了使测试结果更加准确,实验中进行了多次实验,并且对纵坐标热流率取平均值,然后进行作图。从图 1 可以看到,随着降温速率的增加,结晶温度范围增大,结晶峰逐渐变宽,峰值温度向低温方向移动,四组样品的结晶温区向低温方向移动,说明降温速率加快使得共混物晶区完善程度减小。这是因为降温速率增大时,温度变化速率较快,分子链段的运动跟不上温度的变化,使得分子链无法克服成核位垒,形成晶核,所以聚合物的结晶只能在较低的温度下进行;同时,低温下分子链活动能力降低,排列不规整,晶区变得不完善。

进一步地分析和比较,得到了在相同降温速率下,PVDF 和不同配比的 PVDF/PVB 共混物的 DSC

降温曲线如图 2 所示。

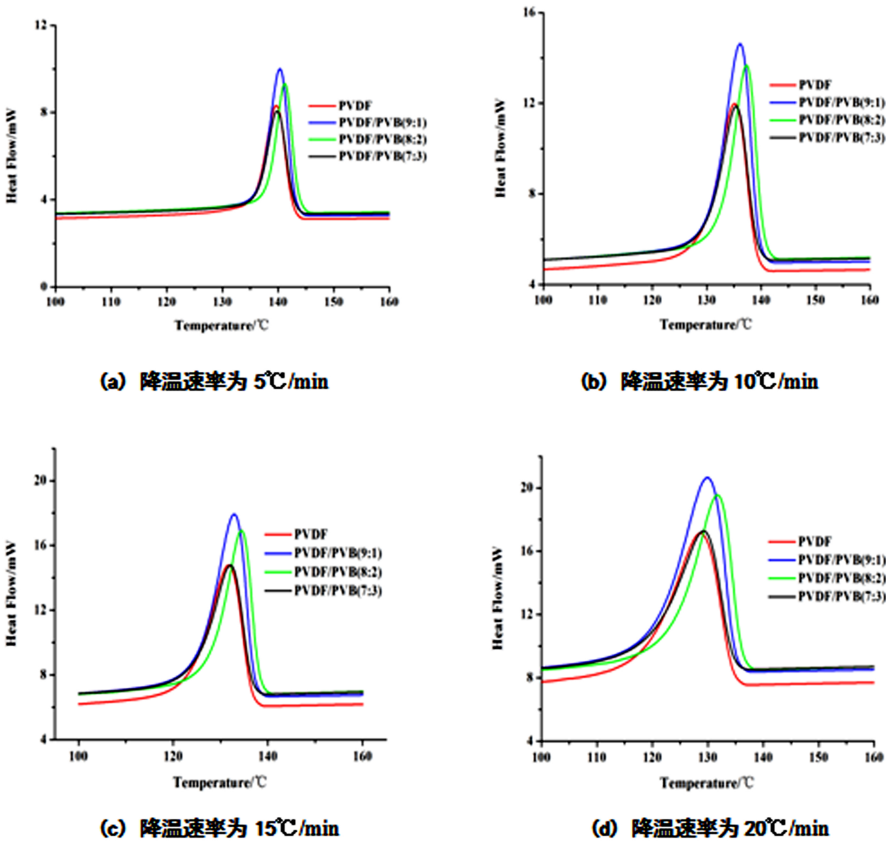


图 2 相同降温速率下 PVDF 和不同比例 PVDF/PVB 共混物的 DSC 降温曲线
Figure 2 DSC cooling curve of PVDF and different proportions of PVDF/PVB blends at the same cooling rate

从图 2 中可以看到,在相同的降温速率下,随着 PVB 含量的增加,结晶温度范围减小,结晶峰逐渐变窄。结晶温区向高温方向移动,峰值温度也向高温方向移动。但是,当 PVDF 和 PVB 的比例为 7 : 3 时,图像在原有变化趋势下出现了转折。结晶温区增大,峰值温度降低。而且,在不同的降温速率下,当 PVDF/PVB 比例为 7 : 3 时,都呈现了相同的变化。原因可能是由于 PVB 的加入,少量 PVB 在 PVDF 溶液中起到晶核的作用,可诱导 PVDF 分子链异相成核结晶,降低了结晶的难度,并且分子链排列较规整,晶区较完善。共混物的结晶温度较纯 PVDF 的有所升高,结晶峰变窄。而随着 PVB 含量的增加,带有支链的 PVB 分子链穿插在 PVDF 分子链中,破坏了共混体系的线性分子链体系,抑制了其规整排列,增加了结晶的难度,使得晶区完善程度有所降低,故结晶温度又有所降低,结晶峰又变宽。由此可以发现,PVB 的加入,对共混物的结晶有一定促进作用,但当 PVB 含量继续增加,其对共混物的结晶具有抑制作用,此变化过程呈现一个转折点。

考虑到共混物的制备过程中,两种聚合物将发生相分离。其原因可能是 PVDF 自身的结晶,也可能是两种材料的不相容,从而对结晶曲线造成影响。所以,对两种材料的相容性进行分析。通过溶度参数相近原则来判断两种材料是否相容。由于两种材料都为高分子聚合物,所以根据 Small 公式(1),从聚合物的结构式,利用结构基团的摩尔吸引常数 E 来估算溶度参数,得到:

$$\delta = \frac{\rho \sum E}{M_0} \tag{1}$$

式中, δ 为溶度参数; ρ 为聚合物的密度; E 为高分子结构单元中不同基团或原子的摩尔吸引常数; M_0 为

结构单元的分子量。

通过查表得到 PVDF 和 PVB 结构单元中基团或原子的摩尔吸引常数,从而得到 PVDF 的溶度参数为:

$$\delta_1 = \frac{\rho_1 \sum E_1}{M_1} = \frac{1.8 \times (131.5 + 32.03 + 41.33 \times 2)}{64} = 6.924$$

PVB 的溶度参数为:

$$\delta_2 = \frac{\rho_2 \sum E_2}{M_2} = \frac{1.07 \times (131.5 + 85.99 + 117.12 \times 2 + 114.98 \times 2 + 117.12 + 131.5 \times 2 + 147.3)}{141}$$

=9.176

从计算结果可知:二者的溶度参数相近。所以,二者是相容的。实验过程中结晶曲线的变化,都是材料自身的结晶,以及共混之后,组成比的变化所致。

为了更加直观地进行分析,实验中得到了 PVDF 和不同比例 PVDF/PVB 共混物在不同降温速率下的非等温结晶参数:结晶初始温度 T_0 、结晶结束温度 T_e 、结晶峰值温度 T_p 、结晶时间 t 以及结晶温区 ΔT ,如表 1 所示。

表 1 PVDF 和不同比例 PVDF/PVB 共混物在不同降温速率下的非等温结晶参数
Table 1 Non-isothermal crystallization parameters of PVDF and different proportions of PVDF/PVB blends at different cooling rates

试样	$\Phi/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_e/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	t/min
PVDF	5	145.4	139.8	129.1	16.3	3.26
	10	141.5	134.9	121.2	20.3	2.03
	15	138.9	131.8	111.5	27.4	1.83
	20	136.6	128.7	103.6	33	1.65
PVDF/PVB(9 : 1)	5	145.1	140.3	132.6	12.5	2.5
	10	141.9	135.9	122.4	19.5	1.95
	15	139.8	132.8	113.1	26.7	1.78
	20	137.1	129.9	106.3	30.8	1.54
PVDF/PVB(8 : 2)	5	145.7	141.1	133.2	12.5	2.5
	10	142.9	137.5	124.3	18.6	1.86
	15	140.8	134.2	116.4	24.4	1.63
	20	138.4	131.6	107.8	30.6	1.53
PVDF/PVB(7 : 3)	5	144.8	139.8	131.9	12.9	2.58
	10	141.6	135.3	121.4	20.2	2.02
	15	139.1	132.1	115.6	23.5	1.57
	20	136.7	129.3	104.4	32.3	1.62

综合表 1 中数据可知:随着降温速率的增加,结晶完成时间 t 逐渐减小,结晶速率增加,结晶温度范围增大,峰值温度降低。同时,在相同的降温速率下。当加入少量 PVB 时,结晶起始和终止温度都升高,峰值温度也升高;而当 PVDF 和 PVB 的比例为 7 : 3 时,数据在原有变化趋势下出现了转折。此结果与图 1 和图 2 的结果一致。

同时,为了更加直观地反应热流曲线的变化。实验中,通过公式(2)算得各组样品的比热容。通过比热容,来比较热流曲线峰的变化大小。

$$c = \frac{Q}{m(\Delta T)} \tag{2}$$

式中, C 为比热容; Q 为吸收(放出)的热量; m 为样品的质量; ΔT 为吸热(放热)后温度的变化量。得到各组样品的比热容如表 2 所示。

表 2 PVDF 和不同比例的 PVDF/PVB 共混物的比热容

Table 2 Specific heat capacity of PVDF and PVDF/PVB blends in different proportions

样品	PVDF	PVDF/PVB(9：1)	PVDF/PVB(8：2)	PVDF/PVB(7：3)
质量/mg	7.4	8.8	9.1	8.6
温度变化量/℃	16.3	12.5	12.5	12.9
热量/J	130.3	316.8	532.4	257.4
比热容(J/(g·℃))	1.08	2.88	4.68	2.32

比较各组样品的比热容可以发现,四组样品的比热容大小呈现的规律和热流曲线呈现的规律一致。随着 PVB 的加入,样品的比热容增加,说明样品的吸热或散热能力越强,单位质量的样品升高或下降单位温度所吸收或放出的热量增加。但是随着 PVB 含量的增加,PVDF/PVB 的比例达到 7：3 时,样品的比热容骤减,与上文中曲线和数据的变化规律一致。

2.2 相对结晶度和温度的关系

在非等温结晶过程中,可以通过式(3)计算出在不同降温速率下,任意温度的结晶度。

$$X(\theta)=\frac{\int_{\theta_0}^{\theta}(dH_c/d\theta)d\theta}{\int_{\theta_0}^{\theta_e}(dH_c/d\theta)d\theta}$$

(3)

式中: θ_0 、 θ 、 θ_e 分别为结晶起始温度、任意温度和结晶终止温度。 $dH_c/d\theta$ 表示结晶热流率。根据式(3)对图 1 中的结晶峰进行积分,可以得到 $X_c-\theta$ 的关系曲线如图 3 所示。

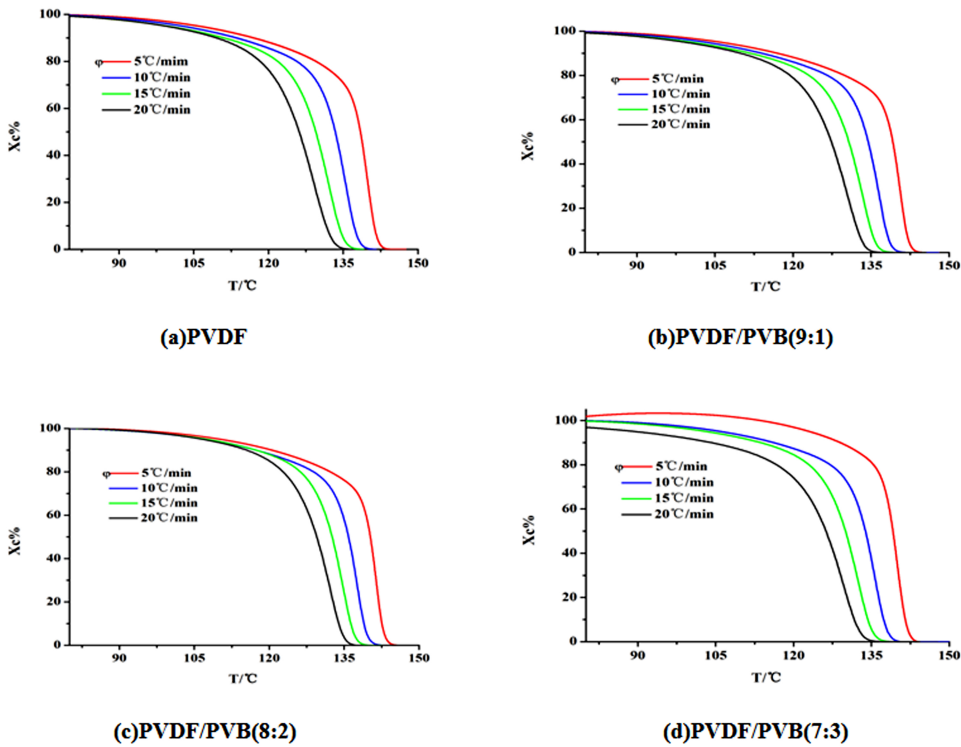


图 3 不同降温速率下的 PVDF 和不同比例的 PVDF/PVB 共混物的 $X_c-\theta$ 曲线

Figure 3 $X_c-\theta$ curves of PVDF and different proportions of PVDF/PVB blends at different cooling rates

从图 3 可以看出:在同组样品中,不同的降温速率下,曲线都为明显的反向 S 形。随着降温速率的增大,四组样品的结晶温区向低温方向移动,与图 1 中的结果相互印证。且在同一温度的情况下,降温速率

越小,结晶度越大。说明了增加降温速率,并不能提高共混物的结晶度。这一点同样和图 1 中的结果相互印证,降温速率较大时,温度变化速率较快,分子链段的运动跟不上温度的变化。使得分子链无法克服成核位垒,形成晶核,因此在一定程度上影响了结晶度。

为了更好地对比分析,得到相同降温速率下,PVDF 和不同配比的 PVDF/PVB 共混物的 $X_c-\theta$ 的关系曲线,如图 4 所示。

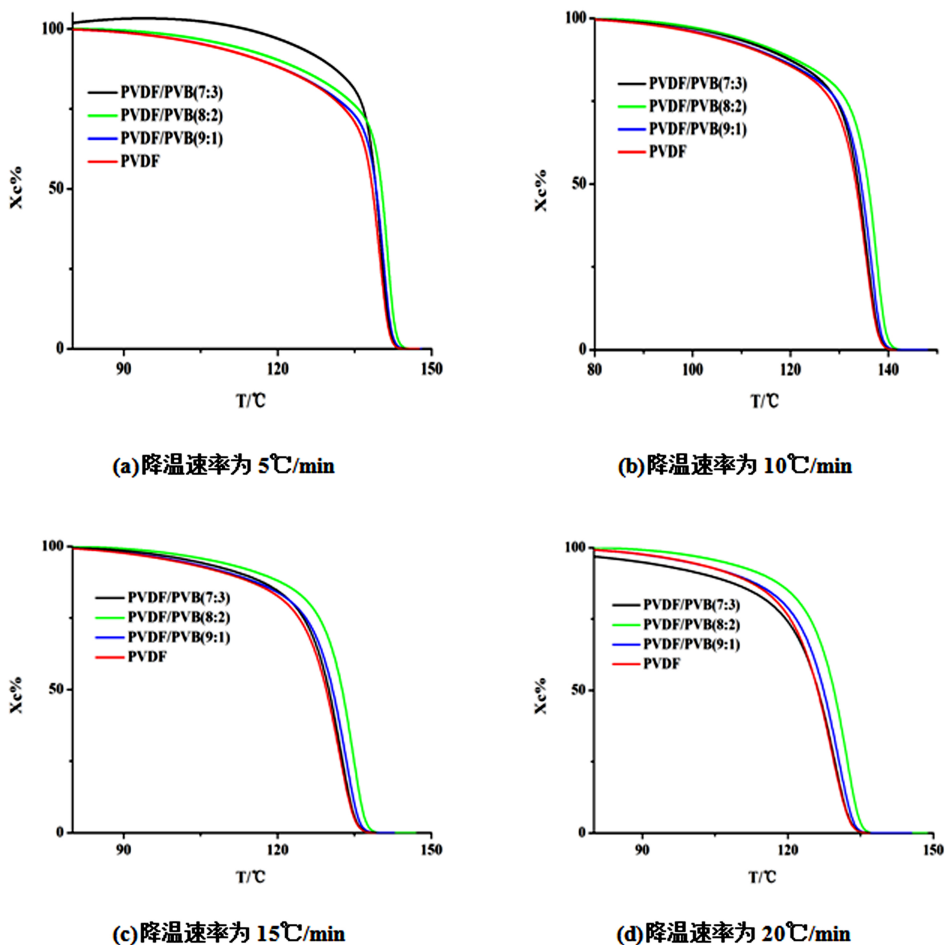


图 4 相同降温速率下的 PVDF 和不同比例的 PVDF/PVB 共混物的 $X_c-\theta$ 曲线

Figure 4 $X_c-\theta$ curves of PVDF and different proportions of PVDF/PVB blends at the same cooling rate

从图 4 可以看出:在相同的降温速率下,随着 PVB 含量的增加,结晶温区向高温方向移动。但是,当 PVDF 和 PVB 的比例为 7 : 3 时,图像在原有变化趋势下出现了转折。结晶温区向低温方向转变了。这与图 2 中的结果相互印证。并且在同一温度下,随着 PVB 含量的增加,结晶度增大。而当 PVDF/PVB 的比例为 7 : 3 时,同样出现了转折。相同温度下,PVDF/PVB 比例为 7 : 3 的结晶度小于比例为 8 : 2 和 9 : 1,说明 PVB 含量的增加,对共混材料结晶度的影响同样不是单调的,存在一定的变化。图中结果为先促进,后抑制。在相同降温速率下,随着 PVB 含量的增加,对比纯 PVDF,共混材料的结晶度呈现先增加后减小的状态。这和图 2 中的结果也相互印证。

2.3 Jeziorny 法分析非等温结晶过程

采用 Jeziorny 法^[9~11]和莫志深法^[12,13]对共混物的非等温结晶动力学进行分析和研究,进一步地探讨 PVB 含量对 PVDF/PVB 共混物非等温结晶行为的影响。

利用 Jeziorny 法来分析聚合物的非等温结晶动力学,是将聚合物的非等温结晶过程划分成无数个等

温结晶过程,并在此基础上,进行非等温结晶修正。

通常采用 Avrami 方程来分析聚合物的等温结晶过程,公式如下:

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n)$$

(4)

式中: $X(t)$ 是在任意时间 t 下的相对结晶度, K 为等温结晶速率常数, n 为 Avrami 指数,与聚合物的成核机理和晶体的生长方式相关。将式(4)两边取对数,得到式(5)。

$$\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} = \ln K + n \ln t$$

(5)

半结晶时间 $t_{1/2}$ 为:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{1/n}$$

(6)

对于非等温结晶过程,Jeziorny 法是通过降温速率对等温结晶速率常数进行修正,得到式(7)。

$$\ln K_c = \ln K / \varphi$$

(7)

式中: K_c 为非等温结晶速率常数。

根据式(5),可以得到 $\ln[-\ln(1 - X(t))]-\ln t$ 的关系曲线,如图 5 所示:

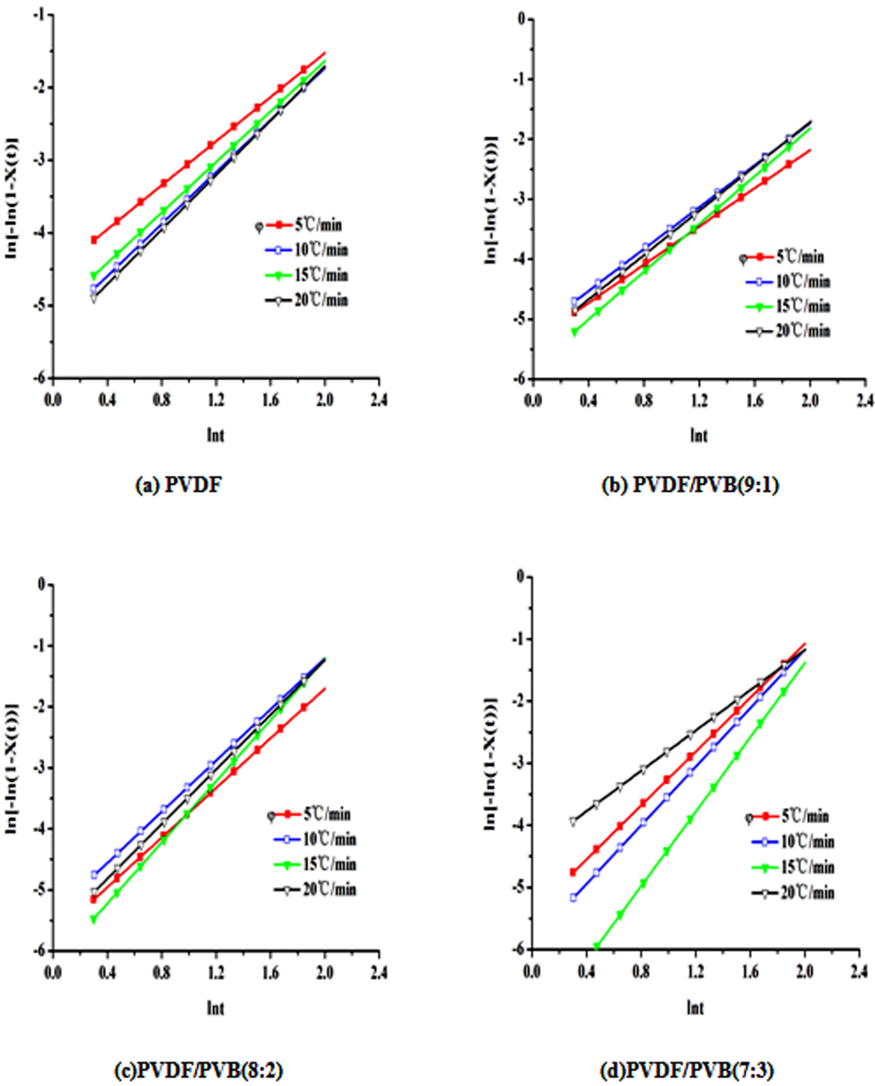


图 5 PVDF 和不同比例的 PVDF/PVB 共混物在不同降温速率下的 $\ln[-\ln(1 - X(t))]-\ln t$ 关系曲线
Figure 5 Plots of $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ versus of $\ln t$ of PVDF and PVDF/PVB blends at different cooling rates

由图 5 可知： $\ln[-\ln(1-X(t))]-\ln t$ 曲线线性关系较好，通过 Jeziorny 法进行线性拟合，得到结晶动力学参数如表 3 所示。其中，拟合所得的直线的斜率和在 Y 轴上的截距分别为公式(5)中的 n 值和 K_c 值。

表 3 PVDF 和不同比例的 PVDF/PVB 共混物在不同降温速率下的结晶动力学参数

Table 3 Crystallization kinetic parameters of PVDF and PVB blends with different ratios at different cooli				
试样	$\Phi/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	n	K_c	$t_{1/2}/\text{min}$
PVDF	5	1.52	0.40	15.78
	10	1.79	0.59	15.65
	15	1.80	0.71	15.37
	20	1.87	0.76	15.24
PVDF/PVB(9 : 1)	5	1.59	0.34	23.26
	10	1.75	0.59	16.11
	15	1.82	0.68	15.34
	20	1.99	0.76	15.27
PVDF/PVB(8 : 2)	5	2.03	0.32	14.32
	10	2.09	0.58	13.27
	15	2.50	0.73	8.68
	20	2.24	0.64	11.16
PVDF/PVB(7 : 3)	5	2.17	0.34	10.27
	10	2.36	0.55	8.51
	15	2.99	0.78	5.42
	20	1.62	0.62	22.63

从表 3 数据可以发现，在同组样品中，随着降温速率的增加，纯 PVDF 和 PVDF/PVB(9 : 1) 共混材料的 n 值逐渐增大；比例达到 8 : 2 和 7 : 3 时，共混材料的 n 值则是先逐渐增大，在降温速率为 20℃/min 时，再次减小，特别是比例 7 : 3 的样品减小得更多，说明 PVB 达到一定量时降温速率过快，使得晶体生长方式向简单晶体转变。同时，在相同降温速率下，随着 PVB 含量增加，共混物的 n 值增加，其晶体生长方式从接近二维片晶生长向三维球晶生长转变，说明 PVB 的加入促进共混物生成多维复杂晶体。

另外，四组样品总体上随着降温速率的增加， K_c 值逐渐增大， $t_{1/2}$ 逐渐减小，即结晶速率增加；但 PVDF/PVB(8 : 2) 和 (7 : 3) 两个样品在降温速率达到 20℃/min 时， K_c 值和 $t_{1/2}$ 出现了转变，特别是 7 : 3 这个样品转变幅度更大，说明当 PVB 含量增大到一定程度时，降温速率过快对 PVDF/PVB 共混物的结晶会有一定的抑制作用。同时，在相同降温速率下，随着 PVB 含量的增加， K_c 和 $t_{1/2}$ 值没有明确的变化规律，说明 PVB 的加入对共混物结晶速率的影响较小。因为结晶速率包括成核速率和晶体生长速率，成核速率可以随着作为晶核的 PVB 分子支链的增多而增加，即随 PVB 含量增加而加快；而晶体生长速率与共混体系 PVDF 分子链规整排列的难易度有关，即 PVB 含量增加势必会阻碍 PVDF 分子链规整排列，造成晶体生长速率降低，所以，整体结晶速率随 PVB 含量增加的变化较小。

2.4 莫志深法分析非等温结晶行为

莫志深法指出，聚合物的非等温结晶过程中，相对结晶度 X 、降温速率 φ 和结晶时间之间存在一定的关系。所以，将 Avrami 方程和 Ozawa 方程联立在一起来分析非等温结晶过程。Ozawa 方程如下：

$$1-X(t)=\exp[-K(t)/\varphi^m]$$

(8)

式中： $X(t)$ 为任意温度 t 时的结晶度； m 为 Ozawa 方程指数； $K(t)$ 为温度的函数。

对上式两边取对数,得到下式:

$$\ln\{-\ln[1-X(t)]\}=\ln K(t)-m\ln\varphi$$

(9)

将 Avrami 方程和 Ozawa 方程联立起来,得到下式:

$$\lg\varphi=\lg f(t)-a\ln t$$

(10)

式中, $f(t)$ 为动力学参数,表示单位时间达到一定结晶度所需要的降温速率。分别取结晶度 X 为 0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9 的点做 $\ln\varphi-\ln t$ 关系曲线,选取线性关系较好的区间,结果发现,当结晶度在 0.6~0.8 区间内,线性关系最佳。

由图 6 可以求得各组样品的直线的截距 $f(t)$ 和斜率 a 见表 4。

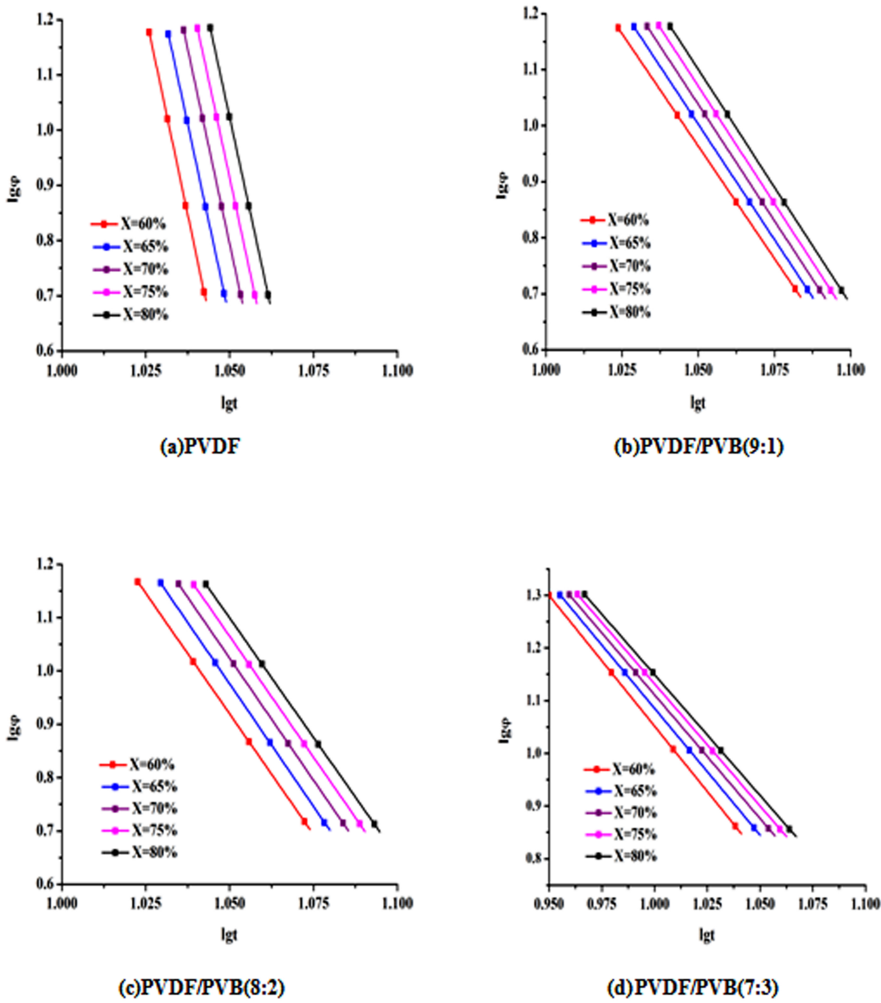


图 6 不同结晶度下的 PVDF 和不同比例的 PVDF/PVB 共混物非等温结晶的 $\ln\varphi-\ln t$ 关系曲线

Figure 6 $\ln\varphi-\ln t$ curve of non-isothermal crystallization of PVDF and PVDF/PVB blends with different crystallinity

由表 4 中数据可知:纯 PVDF 和 PVDF/PVB 共混材料的 $f(t)$ 值存在明显差异,共混材料的 $f(t)$ 值小于纯 PVDF。而且,达到相同结晶度时,共混材料的 $f(t)$ 值要小于纯 PVDF,说明共混材料所需的降温速率要小于纯 PVDF,由此可以表明,共混材料的结晶速率要快于纯 PVDF。考虑到所选取结晶度为 60%~80%,数据存在一定的局限性,因此在此结晶度范围内,PVB 的加入对结晶有一定的促进作用,这与图 4 的部分结果相互印证。

表 4 莫志深法处理 PVDF 和不同比例 PVDF/PVB 共混物的非等温结晶动力学参数

Table 4 Non-isothermal crystallization kinetic parameters of PVDF and PVDF/PVB blends treated by Mo Zhishen method

试样	X / %	F / t	a
PVDF	60	1.49	1.46
	65	1.48	1.45
	70	1.48	1.45
	75	1.49	1.45
	80	1.48	1.44
PVDF/PVB(9 : 1)	60	0.97	0.90
	65	0.98	0.92
	70	0.99	0.92
	75	0.99	0.92
	80	1.00	0.92
PVDF/PVB(8 : 2)	60	1.02	0.96
	65	1.03	0.96
	70	1.03	0.96
	75	1.02	0.96
	80	1.02	0.95
PVDF/PVB(7 : 3)	60	0.78	0.70
	65	0.77	0.68
	70	0.76	0.67
	75	0.76	0.67
	80	0.76	0.66

3 结 论

(1)随着降温速率的增加,纯 PVDF 和 PVDF/PVB 共混材料的结晶温度降低,结晶温度范围加宽,说明降温速率的加快使得结晶晶区不完善。在相同的降温速率下,随着 PVB 含量的增加,结晶温度范围先减小后增加,峰值温度先升高后降低,结晶度先增大后减小,说明 PVB 的加入使得共混物的结晶先容易后困难,即起到先促进后抑制的作用;

(2)在相同降温速率下,随着 PVB 含量增加,共混物的 n 值增加,其晶体生长方式从接近二维片晶生长向三维球晶生长转变,说明 PVB 的加入促进共混物生成多维复杂晶体;

(3)莫志深法分析过程中,由于选取的是部分数据,表明在此结晶度范围内,PVB 的加入对结晶有一定的促进作用。

参考文献:

[1] Xie C X, Li W, Zheng D H, Luo J Y, Cao X C, Zhong S Y, Li S. J Supercond Nov Magn,2018,31(9):2977~2982.
[2] Xu X K, Zhen W J.Polym Bull,2018,75(8):3753~3780.
[3] 曾鹏,朱晓岗,杨杰,孟庆法,刘毅,艾世纯.科技视界,2017(29):43~44.
[4] Tugay Y,Mehmet K,Guralp O.Polymer,2018,146:361~377.
[5] Gao C H, Ren X, Zhang J, Wang B, Liu Y T, Wu Y M.Thermochim Acta,2018,663:9~18.
[6] 黄勇,刘俊红,肖金富,何凤霞.化工进展,2018,37(12):4744~4751.
[7] Venkitaraj K P, Suresh S.Thermochim Acta,2018,662:75~89.

- [8] Kang J, Yang F, Chen J Y, Cao Y, Xiang M. Polym Bull, 2017, 74(5):1461~1482.
- [9] Zhang H X, Park M J, Moon Y K, Ko E B, Zhang X Q, Yoon K B. Chin J Polym Sci, 2017, 35(4):547~557.
- [10] Tarani E, Wurm A, Schick C, Bikiaris D N, Chrissafis K, Vourlias G. Thermochim Acta, 2016, 643:94~103.
- [11] Gonzalez-Calderon J A, Vallejo-Montesinos J, Almendarez-Camarillo A, Montiel R, Elías Pérez. Thermochimica Acta, 2016, 631:8~17.
- [12] 任伊锦, 陈琳芝, 张军. 合成树脂及塑料, 2018, 35(3):38~43.
- [13] 李绍龙, 徐艺, 陈农田, 杨文锋. 材料导报, 2018, 32(16):2882~2888.

Non-isothermal Crystallization Kinetics of PVDF/PVB Blends

YANG Yao-jun, LI Liang, WANG Zi, ZHANG Jun, REN Yi-jin*

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China)

Abstract: The non-isothermal crystallization of PVDF and different proportions of PVDF/PVB was observed respectively at different cooling rates by differential scanning calorimeter. The non-isothermal crystallization kinetics of both PVDF and different proportions of PVDF/PVB were studied by Jeziorny equation and Mo Zhishen's method. The results show that at the same cooling rate, the increase of PVB content causes the crystallization temperature range to decrease first and then increase, the peak temperature first increases and then decreases, and the crystallinity increases first and then decreases, indicating that the addition of PVB to the crystallization of the blend. It promotes the post-inhibition effect; and the increase of PVB content, the n value of the blend increases, indicating that the crystal growth mode changes from near two-dimensional platelet growth to three-dimensional spherulite growth, and the addition of PVB promotes the blend. Generate multidimensional complex crystals.

Key words: Polyvinylidene fluoride; Polyvinyl butyral; Non-isothermal crystallization kinetics; Jeziorny method; Mo Zhishen method